

(Translation)
Japanese Patent Publication

JP-B-4-70335 :

Publication date: November 10, 1992

Application No. 61-221520

Filing date: September 19, 1986

Inventor: Hiroshi Kimura

Applicant: Toshiba Silicone K.K.

Title of the Invention: Spherically formed
polymethylsilsesquioxane powder and process for the
production thereof

Claims

1. A spherically formed polymethylsilsesquioxane powder of particles having nearly spherical forms independent from one another, having a particle size distribution of ± 30 % from an average particle diameter thereof and having a contact-chargeability of -200 to -2,000 $\mu\text{C/g}$, which is obtained by reacting (a) methyltrialkoxysilane and/or a partial hydrolysis condensate thereof or a solution of methyltrialkoxysilane and/or a partial hydrolysis condensate thereof in an organic solvent with (b) an aqueous solution of ammonia or an amine and/or a solution of ammonia or an amine in a mixture of water with an organic solvent, in a two-layer state to form a prepolymer, and continuing stirring under such stirring conditions that the formed prepolymer is not caused to precipitate until the prepolymer comes to have a high molecular weight.

2. A process for producing a spherically formed polymethylsilsesquioxane powder, which comprises the steps of

bringing (a) methyltrialkoxysilane and/or a partial hydrolysis condensate thereof or a solution of methyltrialkoxysilane and/or a partial hydrolysis

condensate thereof in an organic solvent and (b) an aqueous solution of ammonia or an amine and/or a solution of ammonia or an amine in a mixture of water with an organic solvent, into a two-layer state in which the former forms an upper layer and the latter forms a lower layer without causing them to be mixed with each other,

continuing stirring of said (a) and (b) solutions under such stirring conditions that while the two-layer state of the upper and lower layers is maintained, a prepolymer formed at the interface of the two layers and separated is present in the lower layer without precipitating, until the upper layer disappears, and

after disappearance of the upper layer, continuing the stirring under such stirring conditions that said separated prepolymer is present in a floating state, to cause said prepolymer to come to have a high molecular weight so that it has such a molecular weight that no fusion occurs when it is precipitated.

⑫ 特許公報(B2)

平4-70335

⑬ Int. Cl.⁵C 08 G 77/02
77/06

識別記号

NUB
NUG

庁内整理番号

8319-4 J
8319-4 J

⑭ 公告 平成4年(1992)11月10日

発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末およびその製造方法

前置審査に係属中

⑯ 特 願 昭61-221520

⑰ 公 開 昭63-77940

⑱ 出 願 昭61(1986)9月19日

⑲ 昭63(1988)4月8日

⑳ 発 明 者 木 村 博 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内

㉑ 出 願 人 東芝シリコン株式会 東京都港区六本木6丁目2番31号
社

㉒ 代 理 人 弁理士 須山 佐一

審 査 官 吉 見 京 子

㉓ 参 考 文 献 特開 昭60-13813 (JP, A) 特開 昭61-108628 (JP, A)

1

2

㉔ 特許請求の範囲

1 (a)メチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物、またはメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物と有機溶剤との混合溶液と、(b)アンモニアまたはアミンの水溶液、および/またはアンモニアまたはアミンの水と有機溶剤との混合溶媒による溶液とを、2層状態で反応させてプレポリマーとし、生成したプレポリマーが高分子量化するまで沈殿させない攪拌条件下で攪拌を続けて得られ、粒子の形状が各々独立したほぼ真球状であり、粒度分布が平均粒子径の±30%であり、かつ接触帯電量が-200~-2000 μ C/gである真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末。

2 (a)メチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物、またはメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物と有機溶剤との混合溶液と、(b)アンモニアまたはアミンの水溶液、および/またはアンモニアまたはアミンの水と有機溶剤との混合溶媒による溶液とを、両者を実質的に混合することなく、前者が上層に、後者が下層になるよう2層状態にする工程と、

前記(a)、(b)両液を、上下2層状態を維持しつつ両層の界面で生成して分離したプレポリマーが沈殿することなく下層に浮遊状態で存在する攪拌条

件で上層が消失するまで攪拌を続ける工程と、

上層が消失した後、前記分離したプレポリマーが浮遊状態で存在する攪拌条件で攪拌を続けて、前記プレポリマーを沈殿させても癒着しない分子量大となるまで高分子量化する工程とを有することを特徴とする真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末の製造方法。

発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

本発明は、ポリメチルシルセスキオキサン粉末およびその製造方法に係わり、さらに詳しくは粒子径の粒度分布がせまく、さらに接触帯電量の極めて大きい真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末およびその製造方法に関する。

[発明の技術的背景とその問題点]

従来より、メチルトリクロロシラン等の3官能性シランを加水分解・縮合することにより、ポリメチルシルセスキオキサンが得られることは知られている。例えば、ベルギー国特許第572412号公報には、メチルトリクロロシランを噴霧中で加水分解させるか、または多量の水中に攪拌しながら滴下して加水分解させ、固体状のポリメチルシルセスキオキサンを得る方法が記載されている。

しかしこの方法では、加水分解反応時の発熱が大きき、多量の塩化水素が副生するので装置が腐蝕されるという問題のほか、生成するポリメチル

シルセスキオキサンに副生塩化水素と未加水分解のメチルトリクロロシランが残り、比較的多量の塩素原子が残存するという欠点があった。さらにこの方法では多量の水を使用することから生産効率が悪いという欠点もあった。

上記の欠点をなくす方法として、特開昭54-72300号公報には、塩素量が0.1~5.0重量%であり、メチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物を、アルカリ土類金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩を含む水溶液中で、

しかし、この方法では生成するポリメチルシルセスキオキサン粉末にアルカリ土類金属やアルカリ金属が比較的少量に残存するので、各種合成樹脂用充填材等に利用する場合、吸湿しやすいという問題があった。またこの方法では、原料のメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物の塩素量を0.1~5.0重量%に調整しなければならないという難点もあった。

本発明者は、先にメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物を、該シランおよび/またはその部分加水分解縮合物中に存在する塩素原子を中和するのに充分な量に触媒量を加えた量のアンモニアまたはアミンの水溶液下で加水分解・縮合させることによつて、前述の問題点を解決し、自由流動性に優れたポリメチルシルセスキオキサン粉末を得ることに成功した(特開昭60-13813号公報)。この方法により有機粉末としてのポリメチルシルセスキオキサンの新たな有用性が見出されたが、さらに有機粉体としての粒子形状等の品質付与が必要とされ、その改善が望まれていた。

〔発明の目的〕

本発明は粒子形状の均一性、極めて大きな接触帯電量を有する等の品質特性を付与したポリメチルシルセスキオキサン粉末とその製造方法を提供することを目的とする。

〔発明の構成〕

本発明者は、このような品質特性に優れたポリメチルシルセスキオキサンを得るべく、鋭意研究を重ねた結果、メチルトリアルコキシシランをアンモニアまたはアミンの水溶液下で加水分解・縮合反応を行なう際に、適切な攪拌条件を設定することによりこのようなポリメチルシルセスキオキ

サン粉末が得られることを見出し、ここに発明をなすに至つた。

すなわち本発明は、(a)メチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物、またはメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物と有機溶剤との混合溶液と、(b)アンモニアまたはアミンの水溶液、および/またはアンモニアまたはアミンの水と有機溶剤との混合溶媒による溶液とを、2層状態で反応させてプレポリマーとし、生成したプレポリマーが高分子量化するまで沈殿させない攪拌条件下で攪拌を続けて得られる、粒子の形状が各々独立したほぼ真球状であり、粒度分布が平均粒子径の±30%であり、かつ接触帯電量が-200~-2000 $\mu\text{C}/\text{g}$ である真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末、並びに(a)メチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物、またはメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物と有機溶剤との混合溶液と、(b)アンモニアまたはアミンの水溶液、および/またはアンモニアまたはアミンの水と有機溶剤との混合溶媒による溶液とを、両者を実質的に混合することなく、前者が上層に、後者が下層になるよう2層状態にする工程と、前記(a)、(b)両液を、上下2層状態を維持しつつ両層の界面で生成して分離したプレポリマーが沈殿することなく下層に浮遊状態で存在する攪拌条件下で上層が消失するまで攪拌を続ける工程と、上層が消失した後、前記分離したプレポリマーが浮遊状態で存在する攪拌条件下で攪拌を続けて、前記プレポリマーを沈殿させても癒着しない分子量となるまで高分子量化する工程とを有することを特徴とする真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末の製造方法である。

本発明における原料のメチルトリアルコキシシランおよびその部分加水分解縮合物は、例えば公知の方法によりメチルトリクロロシランを適当なアルコールでアルコキシ化したものでよい。このメチルトリアルコキシシランは、アルコキシ化反応に使用するアルコールの種類により、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン等が得られ、またメチルトリアルコキシシランを完全に加水分解するのに要する理論量よ

り少量の水を存在させることにより得られるメチルトリアルコキシシランの部分加水分解縮合物を用いてもよい。これらのメチルトリアルコキシシランのうち、生産効率からメチルトリメトキシシランを用いることが好ましい。

本発明においては、アルコキシ化反応によつて得られたメチルトリアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物中に副生する塩化水素または未反応のメチルクロシランとして存在する塩素原子の量は、特に限定されるものではない。

本発明におけるアンモニアまたはアミン類は、メチルトリアルコキシシラン中に残存する塩素原子の中和剤であり、かつメチルトリアルコキシシランの加水分解・縮合反応の触媒である。このアミン類としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン等が例示される。

本発明に用いるアンモニアまたはアミン類としては、毒性が少なく、除去が容易で、しかも安価なことからアンモニアが有利であり、一般に市販されているアンモニア水溶液（濃度28%）を使用することができる。

これらのアンモニアおよびアミン類の使用量は、メチルトリアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物中に存在する塩素原子を中和するのに充分な量に触媒量を加えた量であるが、除去等の点で必要最小限にとどめるべきである。アンモニアおよびアミン類の使用量が少なすぎると、アルコキシシラン類の加水分解、さらには縮合反応が進行せず目的物が得られない。

アンモニアまたはアミン類は、水溶液または水と有機溶剤との混合液の水溶液として用いられる。この有機溶剤としては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*iso*-ブタノールのようなアルコール類；ジメチルケトン、メチルエチルケトン、アセトンのようなケトン類；脂肪族炭化水素系溶剤；トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素系溶剤等が例示される。トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素系溶剤を使用する場合は、メチルトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物と均一に混合して用いる。

有機溶剤の配合量は特に規制されないが、水と有機溶剤の合計量の100重量部に対し20重量部以

下であることが好ましい。

アンモニアおよびアミン類の水溶液の使用量は、メチルトリアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物のアルコキシ基、もしくは未反応のクロシランの塩素原子を加水分解するのに必要な理論量の2倍以上の水を含む量があればよい。特に上記アミン類の水溶液の使用量に上限はない。しかし、水溶液の使用量が多くなると、反応工程上不利であり、反応時間も長くなる。逆にあまり使用量が少なくなりすぎると、副生するアルコールにより加水分解反応が阻害されて反応時間が長くなり、またほぼ真球状である本発明の目的物は得られない。

本発明におけるほぼ真球状のポリメチルシルセスキオキサン粉末を得るための加水分解・縮合反応は、以下のようにして行なう。

すなわち、攪拌羽根のついた容器中に、アンモニアまたはアミン類の水溶液あるいはアンモニアまたはアミン類の水と有機溶剤との混合液（以下アルカリ溶液と記す。）とメチルトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物とを、下層にアルカリ溶液層、上層がメチルトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物層の2層状態となるように仕込む。次いで、この2層の溶液を適度な攪拌速度で攪拌しながら界面でメチルトリアルコキシシランとアルカリ溶液との加水分解・縮合反応を徐々に行なう。反応が進行するにつれ、球状粒子（プレポリマー）が生成され、下層のアルカリ溶液層に移行し、下層は乳白色に変化する。

この反応における攪拌条件は、攪拌羽根の形状、アルカリ溶液の組成などにより変わるが、目的物の真球状かつ粒度分布の狭い粒子を得るためには、2～100r.p.m.程度の速度で行なうことが好ましく、さらに好ましくは5～50r.p.m.である。攪拌速度が大きすぎると、反応前のメチルトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物が、アルカリ溶液中に巻き込まれ、アルカリ溶液中で加水分解・縮合反応が急速に起こるため、粒子（プレポリマー）が癒着してしまう。ただし、攪拌速度があまり小さいと、界面反応によつて生成する粒子（プレポリマー）が、下層のアルカリ溶液中で分散しにくく、沈降して凝集し塊状になりやすいため、上記下限値以上の速度で攪

拌することが好ましい。

また、この加水分解・縮合反応の温度は特に規制されないが、メチルトリアルコキシシランの沸点以下になるように調整すべきである。例えばメチルトリメトキシシランの場合は、50℃以下で行なうことが好ましい。

上記条件により、上層のメチルトリアルコキシシランの層が消失するまで反応を行ない、さらに攪拌を続けて生成した粒子（プレポリマー）を癒着しない程度まで高分子量化する。この攪拌の時間および温度は、その製造量等により変わるが、1～10時間程度が妥当で、また必要に応じて約50℃程度に昇温してもよい。

次いで、デイスパーションを金網を通して抜き取り、遠心分離法あるいは遠心濾過法等により脱水を行ない、得られたペースト状物を100～220℃で加熱乾燥後、ジェットミル粉碎機などを用いて解砕を行なうことにより、少なくとも95%以上のものがほぼ真球状で、接触帯電量が、 $-200 \sim -2000 \mu\text{C}/g$ であるポリメチルシルセスキオキサン粉末が得られる。

【発明の効果】

本発明の製造方法により、はじめて真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末を得ることができる。本発明で得られる真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末は、合成樹脂の充填剤および添加剤として、例えば合成樹脂フィルム、紙などのすべり性の付与や離形性付与剤として用いられる。特に粒径分布が極めて狭いことから、前述の効果をもたせる塗料などにおいてその薄膜の厚さが厳しく管理されるような用途に適している。

また接触帯電量が大きいことから、異種粉体の帯電量の調整が少量の添加で可能となる。

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。なお、実施例中の部はすべて重量部を示す。

まず、水と28%の濃度のアンモニア水溶液を第1表に示す割合で容器内で攪拌し、アンモニア水溶液A1～A4を得た。なお、表中の配合量を示す数字は部を表わす。（以下同じ。）

第 1 表

	A1	A2	A3	A4
28%アンモニア水溶液	50	100	140	3
水	3950	3900	3860	3997

実施例 1

温度計、還流器および攪拌機のついた4ツ口フラスコにアンモニア水溶液A1を4000部とり、100r.p.mで10分間攪拌して均一なアンモニア水溶液にした。このアンモニア水溶液に、塩素原子換算量で10ppmのメチルトリメトキシシラン600部を、5r.p.mで攪拌機を回しながらアンモニア水溶液中に混ざらないようにすみやかに加え、上層にメチルトリメトキシシラン層、下層にアンモニア水溶液層の2層状態になるようにした。次いで攪拌機の攪拌速度を20r.p.mにして2層状態を保ちながらメチルトリメトキシシランとアンモニア水溶液との界面において加水分解・縮合反応を進行させた。反応が進むにつれ、反応物は下層に徐々に沈降し、下層は反応物（プレポリマー）が浮遊して白濁し、上層のメチルトリメトキシシラン層は、徐々に層が薄くなり、約3時間で目視で消失した。さらに温度を50～60℃に保ち、同条件で3時間攪拌を行って高分子量化させた後、25℃に冷却した。次いで析出した生成物を100メツシュの金網で濾過後、遠心分離により脱水してケーキ状にし、このケーキ層を200℃の乾燥器中で乾燥させた。これをラボジェットを用いて解砕して、白色粉末を得た。

このようにして得たポリメチルシルセスキオキサン粉末を、電子顕微鏡で観察したところ、粒子径のX軸とY軸の比が1.0～1.2であるほぼ真球状であり、平均粒子径が約 $1.9 \mu\text{m}$ ($1.7 \sim 2.1 \mu\text{m}$)のものであった。また接触帯電量を接触帯電量測定器（東芝ケミカル㈱製）にてブローオフ法により測定したところ、その結果は $-1000 \mu\text{C}/g$ であった。

40 実施例 2～5

第2表に示す配合および反応時の攪拌速度以外は実施例1と同一条件で、メチルトリメトキシシランの加水分解・縮合反応を行ない、第2表に示すポリメチルシルセスキオキサン粉末を得た。

比較例 1～3

本発明との比較のため、比較例1として、メチルトリメトキシシラン層とアンモニア水溶液層とが混合するように攪拌速度を大きくして、第2表に示す配合によりメチルトリメトキシシランの加水分解・縮合反応を行つた。また比較例2として、反応途中の生成物が下層の底に沈降し推積するように攪拌速度を小さくして、第2表に示す配合によりメチルトリメトキシシランの加水分解・縮合反応を行つた。次いで実施例と同一条件で乾燥、解砕して得た比較例1、2の各ポリメチルシルセスキオキサン粉末の特性は、第2表に示すとおりである。

さらに比較例3として、以下に示す条件および方法（特開昭60-13813号公報に実施例1として*

*記載された方法）でポリメチルシルセスキオキサン粉末を作製した。

まず、1ℓの4ツ口フラスコに水500部と28%濃度のアンモニア水溶液50部とを仕込み、攪拌して均一なアンモニア水溶液（A5）とした後、30r.p.m.で攪拌しながら塩素原子換算量で5ppmのメチルトリメトキシシラン200部を約40分かけて徐々に滴下した。

次に、反応系を84℃で還流させ、この温度で約1時間反応を続けた。反応終了後冷却し、フラスコ内に析出した生成物を捕集し、実施例と同一条件で乾燥、解砕してポリメチルシルセスキオキサン粉末を得た。このポリメチルシルセスキオキサン粉末の特性は、第2表に示すとおりである。

第 2 表

		実 施 例				比 較 例		
		2	3	4	5	1	2	3
メチルトリメトキシシラン、部		600	600	400	700	600	400	200
アンモニア水溶液	種類	A2	A1	A3	A4	A2	A3	A5*1
	部	4000	4000	4000	4000	4000	4000	550
攪拌速度、r.p.m.		15	30	15	30	300	1	30
生成物	粒子形状	ほぼ真球状				5～100個の粒子が癒着	塊状（ゲル状）	3～20個の粒子が癒着*2
	粒子径、 μm	1.2	2.5	0.9	4.5	5～20	測定せず	2～20
	粒子のX軸/Y軸比	1.15	1.05	1.20	1.01	測定でぎず	測定できず	測定できず
	アマニ油吸油量 ml/100g	61	52	62	52	180	—	90
	接触帯電量 $\mu\text{C/g}$	-1350	-900	-1300	-450	-150	測定せず	-170

*1：28%アンモニア水溶液50部と水500部とを混合。

*2：個々の粒子形状は不定形。

実施例 6～8

第3表に示す量のA2のアンモニア水溶液と有機溶剤を実施例1で用いたフラスコにとり100r.p.mで10分間攪拌して均一にした後、実施例1と

同様にしてメチルトリメトキシシラン600部を加え、攪拌速度を15r.p.mとする以外は実施例1と同一条件で反応させ、第3表に示すそれぞれほぼ真球状のポリメチルシルセスキオキサン粉末を得

た。

実施例 9

有機溶剤としてトルエンをあらかじめメチルト
リメトキシシランと混合して用いた以外は、実施*

*例6と同一条件で反応させ、第3表に示すほぼ真
球状のポリメチルシルセスキオキサン粉末を得
た。

第 3 表

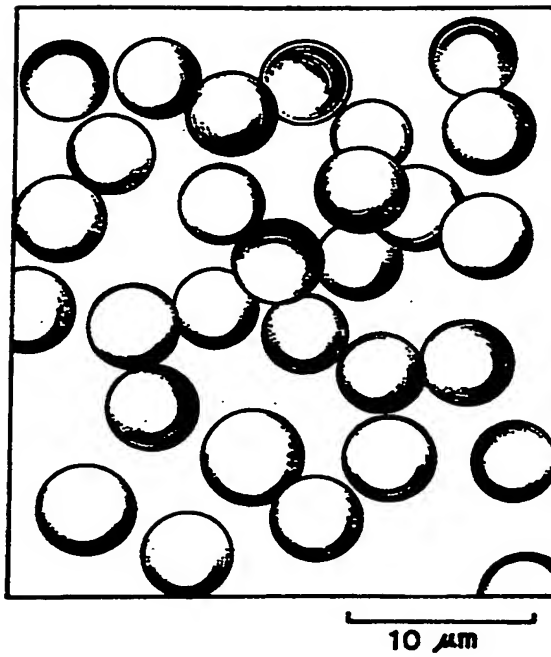
		実 施 例			
		6	7	8	9
メチルトリメトキシシラン		600	600	600	600
アンモニア水溶液 A2		4000	4000	4000	4000
有機溶剤	アセトン	100			
	メタノール		100		
	イソブタノール			100	
	トルエン				50
生成物	粒子形状	ほぼ真球状			
	平均粒子径、 μm	$\overset{1.1}{(0.8\sim 1.3)}$	$\overset{1.3}{(1.0\sim 1.5)}$	$\overset{2.7}{(2.5\sim 2.8)}$	$\overset{1.1}{(1.0\sim 1.2)}$
	アamani油吸油量、 $\text{ml}/100\text{g}$	59	55	51	55
	接触帯電量、 $\mu\text{C}/\text{g}$	-1450	-1400	-700	-1480

図面の簡単な説明

25

第1図は本発明の一実施例の拡大図である。

第1図



BEST AVAILABLE COPY